

УДК 535.21:535.566+534.5:53.043:53.082.55

ВЛИЯНИЕ ЛОКАЛЬНОЙ СТРУКТУРЫ ЖИДКОСТЕЙ АЦЕТОНИТРИЛА И ДИМЕТИЛСУЛЬФОКСИДА НА ВРАЩАТЕЛЬНЫЕ КОМПОНЕНТЫ СВЕРХБЫСТРОГО ОПТИЧЕСКОГО ЭФФЕКТА КЕРРА

© 2019 г. В. Г. Никифоров*

Казанский физико-технический институт имени Е.К. Завойского – обособленное структурное подразделение Федерального государственного бюджетного учреждения науки “Федеральный исследовательский центр “Казанский научный центр Российской академии наук”, Казань, Россия

*E-mail: vgnik@mail.ru

Поступила в редакцию 20.06.2019 г.

После доработки 20.07.2019 г.

Принята к публикации 27.08.2019 г.

Рассматривается связь между структурой жидкостей ацетонитрила (AN) и диметилсульфоксида (DMSO) и вращательными откликами в сигнале сверхбыстрого оптического эффекта Керра. Показано, что в жидкости DMSO структура ассоциатов в виде цепочек препятствует появлению наведенной ориентационной анизотропии молекул. В жидкости AN антипараллельные димеры способны переориентироваться под действием лазерного поля накачки; в формировании либрационного отклика участвуют как димеры так и мономеры.

DOI: 10.1134/S0367676519120172

ВВЕДЕНИЕ

Растворители играют большую роль в таких важных областях как синтетическая химия, создание новых материалов, молекулярная биология [1]. Помимо практической значимости растворителей, вопросы их воздействия на растворенные вещества традиционно находятся в фокусе фундаментальных исследований [2]. Как правило, свойства растворителей зависят от ряда молекулярных параметров: дипольного момента, поляризуемости, наличия водородных связей, межмолекулярных электростатических взаимодействий [3]. На свойства растворителей также влияет их локальная структура, которая в значительной мере определяет вращательную динамику молекул [4, 5]. В фокусе внимания данной работы находится кардинальное различие вращательной динамики молекул в чистых жидкостях ацетонитрила (AN) и диметилсульфоксида (DMSO), которые широко известны как апротонные полярные растворители.

AN является молекулой типа симметричного волчка с дипольным моментом ~ 3.9 Д [6]. Жидкость AN способна растворять гидрофильные, гидрофобные органические и неорганические вещества [7]. Этот растворитель активно используется в фармацевтической индустрии для производства и анализа различных препаратов [8], в том числе витаминов, кортизона, карбонатных

препаратов и аминокислот [9]. AN также используется в производстве литиевых батарей [10].

Молекула DMSO обладает пирамидальной структурой. Полярная связь атомов серы и кислорода обеспечивает молекуле DMSO дипольный момент ~ 4.3 Д [11]. Жидкость DMSO является важнейшим органическим растворителем, который, как и AN, растворяет многие органические и неорганические вещества и активно используется в химических и биологических процессах [12]. DMSO применяют в качестве криопротектора при денатурации протеинов [13], для облегчения транспорта через биомембраны [14], DMSO служит важным реагентом в фармацевтической промышленности [15].

Общей чертой обоих растворителей является способность образовывать водородные связи с молекулами растворенного вещества, а также смешиваться с водой в любых пропорциях с образованием ассоциатов [16, 17]. При этом вопрос о локальной организации молекул чистых жидкостей AN и DMSO до сих пор остается открытым [18, 19]. Данные спектроскопии по сверхбыстрому оптическому эффекту Керра (ОЭК) показывают [20, 21], что вращательные отклики в этих жидкостях кардинальным образом отличаются друг от друга (рис. 1). Целью данной работы является критический анализ этих различий для определения связи между вращательной динамикой

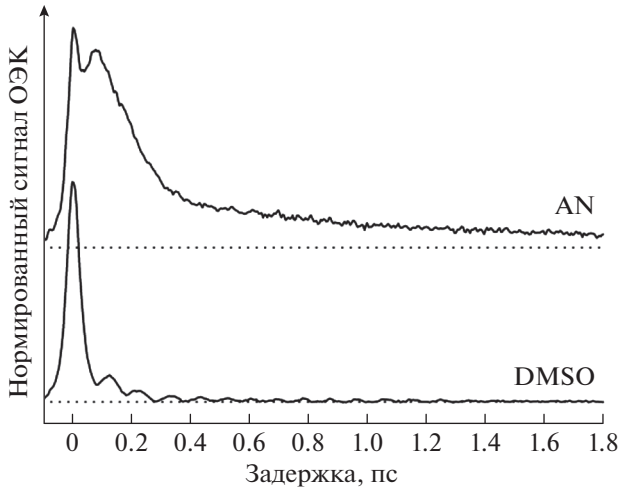


Рис. 1. Фемтосекундный диапазон сигнала сверхбыстрого ОЭК при возбуждении 45 фс импульсами в жидкости AN и 30 фс импульсами в жидкости DMSO (данные взяты из работ [20, 21]).

молекул и имеющимися в литературе данными о локальной организации жидкостей AN и DMSO.

ВРАЩАТЕЛЬНЫЕ ОТКЛИКИ ОЭК

Сигналом сверхбыстрого ОЭК $S(\tau)$ является интенсивность пробного лазерного импульса, прошедшего через скрещенные поляризаторы и образец между ними с задержкой τ после импульса накачки [22, 23]. Для анализа вращательной компоненты в сигнале ОЭК удобно воспользоваться формализмом процедуры деконволюции [22–24] с предположением, что вращательная компонента формируется ориентационным $r_{or}(t)$ и либрационным $r_{lib}(t)$ оптическими нелинейными откликами молекул. Дальнейший анализ требует вычисления редуцированного сигнала ОЭК $S_R(\tau)$ путем удаления из наблюдаемого сигнала ОЭК $S(\tau)$ ориентационного вклада:

$$S_R(\tau) = S(\tau) - \int_{-\infty}^{\infty} r_{or}(t)G(t-\tau)dt, \quad (1)$$

где $G(t) = \int_{-\infty}^{\infty} I(x+t)I(x)dx$ – автокорреляционная функция огибающих интенсивностей лазерных импульсов $I(t)$, действующих в эксперименте. Функция $S_R(\tau)$ необходима для вычисления редуцированной рамановской спектральной плотности $T_{RSD}(\omega)$, которая избавлена от вклада “мгновенной” электронной гиперполяризуемости молекул,

повторяющего временной профиль автокорреляционной функции $G(t)$ [22–24]:

$$T_{RSD}(\omega) = \text{Im} \left(\frac{\int_{-\infty}^{\infty} e^{i\omega t} S_R(t) dt}{\int_{-\infty}^{\infty} e^{i\omega t} G(t) dt} \right). \quad (2)$$

В работах [21, 25] показано, что неоднозначность выбора $r_{or}(t)$ можно существенно уменьшить, принимая во внимание корреляцию между ориентационным $r_{or}(t)$ и либрационным $r_{lib}(t)$ откликами. В работе [25] обосновывается следующий вид ориентационного отклика:

$$r_{or}(t) \sim A \exp\left(-\frac{t}{\tau_{or}^{(1)}}\right) \left(1 - \exp\left(-\frac{t}{\gamma^{(1)}}\right)\right) + (1-A) \exp\left(-\frac{t}{\tau_{or}^{(2)}}\right) \left(1 - \exp\left(-\frac{t}{\gamma^{(2)}}\right)\right), \quad (3)$$

где параметр A определяет относительные амплитуды двух слагаемых, $\tau_{or}^{(i)}$ – времена затухания и $\gamma^{(i)}$ – времена нарастания ориентационной анизотропии. С учетом корреляций между вращательными движениями молекул входящие в выражение (3) параметры оказываются связанными с продолжительностью либрационного отклика $\tau_{lib} = \gamma^{(i)} \ln\left(\left(\gamma^{(i)} + \tau_{or}^{(i)}\right)/\gamma^{(i)}\right)$ [25]. Функция $T_{RSD}(\omega)$ содержит в себе два вклада, обусловленных низкочастотными молекулярными либрациями $T_{RSD}^{(lib)}(\omega)$ и внутримолекулярными колебаниями $T_{RSD}^{(vib)}(\omega)$. Для связи функции $T_{RSD}^{(lib)}(\omega)$ с распределением молекулярных либраций по частотам воспользуемся результатом работы [26]:

$$\rho_{lib}(\omega) \propto \omega T_{RSD}^{(lib)}(\omega). \quad (4)$$

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Установленные в процессе анализа сигнала ОЭК (экспериментальные данные на рис. 1 и 2 взяты из работ [20, 21]) параметры вращательных откликов приведены в табл. 1, вид функций распределений молекулярных либраций показан на рис. 3. Видно, что в жидкости AN наблюдается интенсивный ориентационный отклик с временами релаксации 0.5 и 1.4 пс, в то время как в случае DMSO подобный отклик отсутствует. Функции распределения либрационных частот $\rho_{lib}(\omega)$ также имеют существенные отличия. Несмотря на то, что максимумы функций (70 см^{-1} для AN и 80 см^{-1} для DMSO) близки друг к другу, высоко-

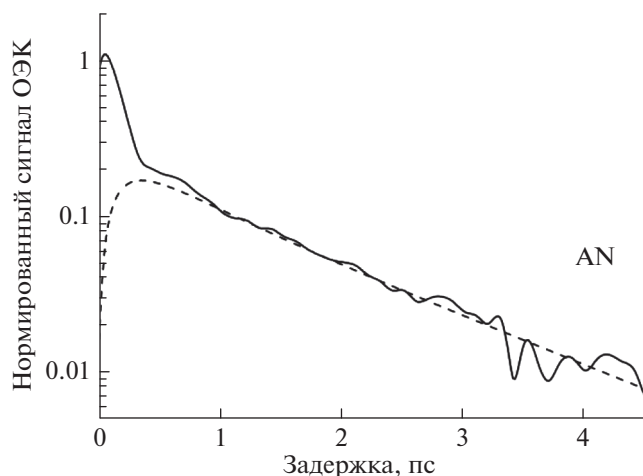


Рис. 2. Пикосекундный диапазон сигнала сверхбыстрого ОЭК в жидкости AN при возбуждении 45 фс импульсами. Сплошная линия – экспериментальные данные из работы [21], пунктирная линия – ориентационный отклик $r_{or}(t)$.

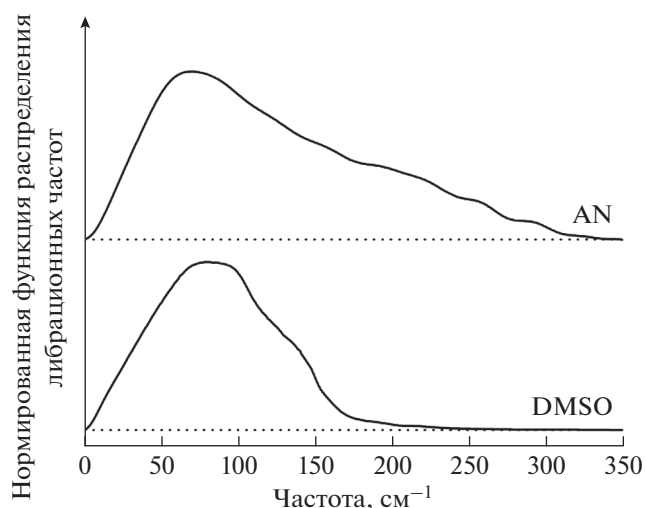


Рис. 3. Функция распределения либрационных частот $\rho_{lib}(\omega)$ в AN и DMSO.

частотное крыло в случае AN простирается до 300 см^{-1} , при этом распределение $\rho_{lib}(\omega)$ в жидкости DMSO ограничено 200 см^{-1} .

Поскольку характер молекулярных вращений в значительной мере определяется межмолекулярными взаимодействиями, выявленные различия прямо указывают на существенную разницу в локальных структурах жидкостей AN и DMSO. Энергия взаимодействия молекулы DMSO с полем импульса накачки достаточна для инициирования её либраций в локальном потенциале, но недостаточна для перехода молекулы в новое ориентационное положение. Учитывая пирамидальную форму DMSO, нет веских оснований полагать, что изменению ориентаций препятствуют геометрия молекул и их взаимное расположение. Более вероятно наличие сильных межмолекулярных взаимодействий, жестко связывающих соседние молекулы. Спектроскопические данные [27–30] указывают на наличие в структуре жидкости DMSO мономеров, антипараллельных димеров и цепочек ассоциатов. В работе [31] также отмечается возможность формирования цепочек ассоциатов. Результаты симуляции молекулярной динамики [32] и данные по электронной релаксации [33, 34] также приводят к выводу об антипараллельной структуре димеров.

Следует отметить, что приведенные выше данные о локальной организации жидкости DMSO не вполне согласуются с результатами экспериментов по сверхбыстрому ОЭК. Естественно ожидать, что вращение мономеров в жидкости привело бы к интенсивному ориентационному отклику. Например, в анализе экспериментальных данных работы [21]

учитывался данный отклик с временем релаксации 1.3 пс. Однако следует отметить, что интенсивность данного вклада в сигнал ОЭК находится практически на уровне экспериментального шума. Эти данные говорят о полном отсутствии мономеров в жидкости DMSO либо их незначительной концентрации. Отсюда также следует вывод об отсутствии антипараллельных димеров, слабо взаимодействующих с ближайшим окружением. Наиболее вероятной структурой являются цепочки ассоциатов, которые препятствуют изменению молекулярных ориентаций. Нельзя исключить также сильное взаимодействие между димерами в жидкости DMSO, наличие более крупных ассоциатов, изменение ориентации которых внешним полем импульса накачки затруднительно [19].

Молекулы AN имеют вытянутую форму симметричного волчка, которая из пространственных соображений должна препятствовать изменению молекулярных ориентаций. Однако экспериментальные данные показывают интенсивный ориентационный отклик в сигнале ОЭК. Данная ситуация подсказывает наличие ассоциатов, смена ори-

Таблица 1. Параметры симуляции ориентационного отклика $r_{or}(t)$

	A	$\tau_{or}^{(1)}$, пс	$\tau_{or}^{(2)}$, фс	$\gamma^{(1)}$, фс	$\gamma^{(2)}$, фс	τ_{lib} , фс
AN	0.6	1.4	500	150	520	350
DMSO	–	–	–	–	–	310

ентации которых происходит без существенного влияния на соседей. На это указывает вытянутое высокочастотное крыло в распределении $\rho_{lib}(\omega)$. Разумно полагать, что $\rho_{lib}(\omega)$ формируются либрациями мономеров (высокочастотная область) и либрациями самих ассоциатов как единого целого (низкочастотная область). Исследования АН на основе спектроскопии комбинационного рассеяния [35–37], изучение диэлектрических свойств АН [38–40], данные рентгеновской спектроскопии и дифракции нейтронов [41, 42] указывают, что молекулы АН имеют тенденцию образовывать антипараллельные димеры благодаря сильному диполь-дипольному взаимодействию. Теоретические исследования [18, 43] показывают, что молекулы АН формируют антипараллельные димеры, но сами димеры ориентированы беспорядочно. Эти данные хорошо согласуются с результатами экспериментов по сверхбыстрому ОЭК: наличие интенсивного ориентационного отклика объясняется наведенной ориентацией димеров, изначально ориентированных беспорядочно; низкочастотная составляющая либрационного отклика относится к либрациям димеров, а высокочастотная часть — к либрациям мономеров.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Интенсивный ориентационный отклик при регистрации сверхбыстрого ОЭК в жидкости АН следует связать с появлением ориентационной упорядоченности антипараллельных димеров под действием импульса накачки. Широкий спектр частот молекулярных либраций, по всей видимости, состоит из низкочастотных либраций димеров и высокочастотного крыла либраций мономеров. Анализ сигнала ОЭК в жидкости DMSO указывает на отсутствие или низкую концентрацию мономеров или антипараллельных димеров, слабо взаимодействующих с ближайшим окружением. Наиболее вероятной структурой жидкости DMSO являются ассоциаты в виде цепочек, препятствующие ориентационной упорядоченности молекул и формирующие интенсивный либрационный отклик.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Reichardt C. Solvents and solvent effects in organic chemistry. Weinheim: WILEY-VCH Verlag, 2003. 629 p.
2. Slakman B.L., West R.H. // J. Phys. Org. Chem. 2019. V. 32. Art. № e3904.
3. Orozco M., Luque F.J. // Chem. Rev. 2000. V. 100. P. 4187.
4. Burshtein A.I., Temkin S.I. Spectroscopy of molecular rotation in gases and liquids. N.Y.: Cambridge University Press, 2005. 300 p.
5. Френкель Я.И. Кинетическая теория жидкости. М.: Изд-во АН СССР, 1945. 424 с.
6. Herzberg G. Infrared and Raman spectra of polyatomic molecule. N.Y.: Krieger, 1991. 650 p.
7. Sazonov V.P., Shaw D.G. // J. Phys. Chem. Ref. Data. 2002. V. 31. P. 989.
8. Schmidt A.H. // J. Liq. Chromatogr. Rel. Technol. 2006. V. 29. P. 1663.
9. Ono N. The nitro group in organic synthesis. N.Y.: John Wiley and Sons Inc., 2001. 392 p.
10. Kim J., Lee D.-J., Jung H.-G. et al. // Adv. Funct. Mater. 2013. V. 23. P. 1076.
11. Schlafer H.L., Schaffernicht W. // Angew. Chem. 1960. V. 72. P. 618.
12. Martin D., Weise A., Niclas H.J. // Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 1967. V. 6. P. 318.
13. Lovelock J.E., Bishop M.W.H. // Nature. 1959. V. 183. P. 1394.
14. Jacob S.W., Torre J.C. Dimethyl sulfoxide (DMSO) in trauma and disease. N.Y.: CRC Press, 2015. 270 p.
15. Photiadis G.M., Papatheodorou G.N. // J. Chem. Soc. Dalton Trans. 1998. № 6. P. 981.
16. Kiefer J., Noack K., Kirchner B. // Cur. Phys. Chem. 2011. V. 1. P. 340.
17. Yizhak M. // J. Phys. Org. Chem. 2012. V. 25. P. 1072.
18. Alberti M., Amat A., Angelis F. et al. // J. Phys. Chem. B. 2013. V. 117. № 23. P. 7065.
19. Cezary M.K. // Milit. Pharm. Med. 2011. V. 2. P. 7.
20. Никифоров В.Г., Шмелев А.Г., Сафиуллин Г.М. и др. // Изв. РАН. Сер. физ. 2012. Т. 76. № 3. С. 338; Nikiforov V.G., Shmelev A.G., Safiullin et al. // Bull. Russ. Acad. Sci. Phys. 2012. V. 76. № 3. P. 295.
21. Никифоров В.Г., Жарков Д.К., Шмелев А.Г. и др. // Изв. РАН. Сер. физ. 2019. Т. 83. № 3. С. 416; Nikiforov V.G., Zharkov D.K., Shmelev A.G. et al. // Bull. Russ. Acad. Sci. Phys. 2019. V. 83. № 3. P. 370.
22. Hunt N.T., Jaye A.A., Meech S.R. // Phys. Chem. Chem. Phys. 2007. V. 9. P. 2167.
23. Самарцев В.В., Никифоров В.Г. Фемтосекундная лазерная спектроскопия. М.: Тривант, 2017. 402 с.
24. McMorrow D. // Opt. Commun. 1991. V. 86. P. 236.
25. Никифоров В.Г. // Опт. и спектроск. 2019. Т. 126. № 3. С. 264; Nikiforov V.G. // Opt. Spectrosc. 2019. V. 126. № 3. P. 184.
26. Nikiforov V.G., Zharkov D.K., Shmelev A.G. et al. // Appl. Phys. B. 2017. V. 123. P. 209.
27. Perelygin I.S., Krauze A.S., Itkulov I.G. // Zh. Prikl. Spectrosc. 1990. V. 52. P. 414.
28. Perelygin I.S., Itkulov I.G., Krauze A.S. // Zh. Fiz. Khim. 1991. V. 65. P. 410.
29. Fawcett W.R., Kloss A.A. // J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1996. V. 92. P. 3333.
30. Kirillov S.A., Gorobets M.I., Gafurov M.M. et al. // Rus. J. Phys. Chem. A. 2014. V. 88. P. 175.
31. Lindberg J.J. // Finska Kemistsamfundets Medd. 1961. V. 70. P. 33.

32. *Adya A.K., Kalugin O.N., Volobuev M.N. et al.* // Mol. Phys. 2001. V. 99. P. 835.
33. *Lu Z., Manias E., Macdonald D.D. et al.* // J. Phys. Chem. A. 2009. V. 113. P. 12207.
34. *Shikata T., Sugimoto N.* // Phys. Chem. Chem. Phys. 2011. V. 13. P. 16542.
35. *Tanabe K.* // Chem. Phys. 1979. V. 38. P. 125.
36. *Tukhvatullin F.H., Jumabaev A., Muradov G. et al.* // J. Raman Spectrosc. 2005. V. 36. P. 932.
37. *Kalugin O.N., Nerukh D.A., Eremenko S.A. et al.* // Russ. J. Inorg. Chem. 1996. V. 41. P. 261.
38. *Kalugin O.N., Voroshylova I.V., Riabchunova A.V. et al.* // Electrochim. Acta. 2013. V. 105. P. 188.
39. *Srinivasan K.R., Kay R.L.* // J. Solut. Chem. 1977. V. 6. P. 357.
40. *Stoppa A., Nazet A., Buchner R. et al.* // J. Mol. Liq. 2015. V. 212. P. 963.
41. *Takamuku T., Tabata M., Yamaguchi A.* // J. Phys. Chem. B. 1998. V. 102. P. 8880.
42. *Humphreys E.K., Allan P.K., Welbourn R.J.L. et al.* // J. Phys. Chem. B. 2015. V. 119. P. 15320.
43. *Cabaleiro-Lago E.M., Ríos M.A.* // Chem. Phys. 1998. V. 236. P. 235.